

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-233216

(43)公開日 平成7年(1995)9月5日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/42	MHU			
8/30	MHE			
36/04				
C 0 8 K 3/36				
C 0 8 L 15/00	K C X			

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 16 頁)

(21)出願番号	特願平6-157540
(22)出願日	平成6年(1994)7月8日
(31)優先権主張番号	特願平5-352389
(32)優先日	平5(1993)12月29日
(33)優先権主張国	日本 (J P)

(71)出願人	000005278 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号
(72)発明者	清水 隆 東京都八王子市東浅川町28番地
(74)代理人	弁理士 中島 淳 (外2名)

(54)【発明の名称】 重合体及びその重合体組成物

(57)【要約】

【目的】 破壊特性、耐摩耗性及び低ヒステリシスロス性に優れた重合体及びその重合体組成物を提供する。

【構成】 リチウムヘキサメチレンイミドのようなりチウムアミド開始剤により、ブタジエンのような共役ジエンとスチレンのようなビニル芳香族炭化水素を共重合し、これにメチルトリエトキシシランのようなアルコキシシランを反応させて得られる重合体のような、コポリマー末端に3級アミンを有し、コポリマーの別の部位にアルコキシシラン基を有する重合体並びにこの重合体とホワイトカーボンを含む重合体組成物。

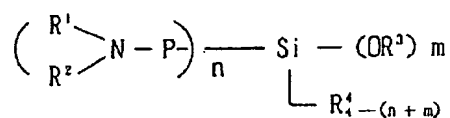
1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 共役ジエンポリマー又は共役ジエン／ビニル芳香族炭化水素コポリマーの末端部分に窒素原子を含む官能基が結合し、且つ該ポリマー又は該コポリマーの別の部分に少なくとも1つのアルコキシ基を有するケイ素が結合していることを含む、下記一般式（I）で表される分子構造の少なくとも1つからなることを特徴とする重合体。

## 【化1】

## 一般式（I）



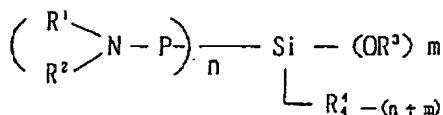
（式中、Pはポリマー又はコポリマーを表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は炭素数1～20の脂肪族、脂環族、芳香族の各炭化水素基から選ばれる基を表し、同じであっても異なってもよい。OR<sup>3</sup>基が複数あるとき、R<sup>3</sup>は同じであっても異なってもよい。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は互いに結合して、該窒素原子を含む環状構造を形成してもよく、また、この環状構造に更にヘテロ原子（酸素原子又は窒素原子）を含む複素環状構造を形成してもよい。nは1～3の整数、mは1～3の整数、且つn+mは2～4の整数を表す。）

【請求項2】 前記共役ジエンポリマーがポリブタジエンポリマーであることを特徴とする請求項1記載の重合体。

【請求項3】 前記共役ジエン／ビニル芳香族炭化水素コポリマーがブタジエン／スチレンコポリマーであることを特徴とする請求項1記載の重合体。

【請求項4】 前記重合体が、前記式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>として各々炭素数1～13の脂肪族、脂環族、芳香族の各炭化水素基から選ばれる基若しくは互いに結合して形成される炭素数2～13の前記窒素原子を含むイミン化\*

## 一般式（I）



（式中、Pはポリマー又はコポリマーを表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は炭素数1～20の脂肪族、脂環族、芳香族の各炭化水素基から選ばれる基を表し、同じであっても異なってもよい。OR<sup>3</sup>基が複数あるとき、R<sup>3</sup>は同じであっても異なってもよい。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は互いに結合して、該窒素原子を含む環状構造を形成してもよく、また、この環状構造に更にヘテロ原子（酸素原子又は窒素原子）を含む複素環状構造を形成してもよい。nは1～3の整数、mは1～3の整数、且つn+m

2

\* 合物残基から選ばれる基と、R<sup>3</sup>として炭素数1～10の脂肪族、脂環族、芳香族の各炭化水素基から選ばれる基と、R<sup>4</sup>として炭素数1～10の脂肪族炭化水素基から選ばれる基とを有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の重合体。

【請求項5】 前記重合体が、前記式中R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>として互いに結合して形成される炭素数4～12の前記窒素原子を含むイミン化合物残基から選ばれる基であることを特徴とする請求項4記載の重合体。

10 【請求項6】 前記重合体が、式中R<sup>3</sup>として炭素数1～6の脂肪族及び芳香族から選ばれる基を有することを特徴とする請求項4記載の重合体。

【請求項7】 前記重合体が、前記式中R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が互いに結合して形成される炭素数4～12の前記窒素原子を含むイミン化合物残基から選ばれる基と、R<sup>3</sup>として炭素数1～6の脂肪族及び芳香族から選ばれる基とを有することを特徴とする請求項4記載の重合体。

20 【請求項8】 前記共役ジエン／ビニル芳香族炭化水素コポリマーがブタジエン／スチレンコポリマーであると共に、前記式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が結合して形成される炭素数4～12の前記窒素原子を含むイミン化合物残基から選ばれる基であり且つR<sup>3</sup>が炭素数1～6の脂肪族及び芳香族から選ばれる基であることを特徴とする請求項1記載の重合体。

【請求項9】 共役ジエンポリマー又は共役ジエン／ビニル芳香族炭化水素コポリマーの末端部分に窒素原子を含む官能基が結合し、且つ該ポリマー又は該コポリマーの別の部分に少なくとも1つのアルコキシ基を有するケイ素が結合していることを含む、下記一般式（I）で表される分子構造の少なくとも1つからなる重合体を10重量部以上含むゴム原料100重量部と、ホワイトカーボンを含む充填剤10～100重量部と、を含むことを特徴とする重合体組成物。

## 【化2】

は2～4の整数を表す。）

【請求項10】 前記共役ジエンポリマーがポリブタジエンポリマーであることを特徴とする請求項9記載の重合体組成物。

【請求項11】 前記共役ジエン／ビニル芳香族炭化水素コポリマーがブタジエン／スチレンコポリマーであることを特徴とする請求項9記載の重合体組成物。

50 【請求項12】 前記重合体が、前記式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>として炭素数1～13の脂肪族、脂環族、芳香族の各

炭化水素基から選ばれる基若しくは互いに結合して形成される炭素数2～13の前記窒素原子を含むイミン化合物残基から選ばれる基と、 $R^3$ として炭素数1～10の脂肪族、脂環族、芳香族の各炭化水素基から選ばれる基と、 $R^4$ として炭素数1～10の脂肪族炭化水素基から選ばれる基とを有することを特徴とする請求項9乃至11のいずれか1項に記載の重合体組成物。

【請求項13】 前記重合体が、式中 $R^1$ 及び $R^2$ として互いに結合して形成される炭素数4～12の前記窒素原子を含むイミン化合物残基から選ばれる基を有することを特徴とする請求項12記載の重合体組成物。

【請求項14】 前記重合体が、式中 $R^3$ として炭素数1～6の脂肪族及び芳香族から選ばれる基を有することを特徴とする請求項12記載の重合体組成物。

【請求項15】 前記重合体が、前記式中 $R^1$ 及び $R^2$ が互いに結合して形成される炭素数4～12の前記窒素原子を含むイミン化合物残基から選ばれる基と、 $R^3$ として炭素数1～6の脂肪族及び芳香族から選ばれる基とを有することを特徴とする請求項12記載の重合体。

【請求項16】 前記共役ジエン/ビニル芳香族炭化水素コポリマーがブタジエン/スチレンコポリマーであると共に、前記式中、 $R^1$ 及び $R^2$ が結合して形成される炭素数4～12の前記窒素原子を含むイミン化合物残基から選ばれる基であり且つ $R^3$ が炭素数1～6の脂肪族及び芳香族から選ばれる基であることを特徴とする請求項9記載の重合体。

【請求項17】 前記充填剤が、前記ゴム原料100重量部に対して20～60重量部である請求項9記載の重合体組成物。

【請求項18】 前記充填剤が、ホワイトカーボンのみである請求項9記載の重合体組成物。

【請求項19】 前記充填剤が、ホワイトカーボン及びカーボンブラックである請求項9記載の重合体組成物。

【請求項20】 前記充填剤が、各々ゴム原料100重量部に対して、前記ホワイトカーボン9.9～99.9重量部と前記カーボンブラック0.1～9.9重量部とを共に含有して、10～100重量部である請求項19記載の重合体組成物。

【請求項21】 前記ホワイトカーボンが、湿式シリカである請求項9又は19記載の重合体組成物。

【請求項22】 前記重合体組成物がシランカップリング剤を更に含む請求項9記載の重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、重合体及びその重合体組成物に係り、詳しくは破壊特性、耐摩耗性及び低ヒステリシスロス性（低転がり抵抗性、低燃費性）に優れた新規な重合体並びにこの重合体を用いたタイヤトレッド用重合体組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、タイヤの高性能化に伴って、タイヤトレッド用ゴムとして、破壊特性、耐摩耗性、低ヒステリシスロス性（低転がり抵抗性）に優れたゴムが望まれている。

【0003】 ヒステリシスロスを低下させるには、シス-1, 4-ポリブタジエンゴム等が用いられるが、耐摩耗性は良いものの、破壊特性が良くない。低ヒステリシスロス性を著しく改良したものに、スズ-炭素結合を分子鎖内に有する溶液重合ブタジエンスチレンゴムがあり、これは低燃費性タイヤトレッドのゴム組成物に用いられているが、ウェットグリップ性と低転がり抵抗性とのバランス等が必ずしも良くない。

【0004】 このようなゴムと充填剤としてカーボンブラックのみを使用したトレッドゴム組成物でも各種物性、性能のバランスをある程度までとることはできるが近年急速に高まりつつあるところのウェットグリップ性と低転がり抵抗性の更なる高度な両立ニーズを満たすことは難しい。この問題を解決するため、充填剤としてカーボンブラックとシリカのようなホワイトカーボンとの併用、若しくはホワイトカーボンのみを用いたゴム組成物が知られている。

【0005】 例えばポリマー末端をシラン化合物で変性した重合体とシリカを含むゴム組成物（例えば特公昭52-5071号、特開昭56-104906号、特開昭62-50346号、特開昭62-227908号）が挙げられる。しかし、これらの重合体では、アルコキシ基の残存量は十分でなく且つ得られた重合体は片末端変性重合体であるため、シリカ等の充填剤に対する補強性及び分散改良効果延いては機械的物性改良効果は十分ではない。また、このような重合体において例えばジリチウムを開始剤として用いたとしても（特開昭62-227908号）、両末端はアルコキシシラン変性であり、これがカップリング能を有するため事実上分子量制御が困難となり、変性前後のポリマーセメントの粘度も高くなり耐スチームストリップ性や生成バルクポリマーの経時変化にも問題が生じる。

【0006】 また、ポリマー末端を窒素含有化合物で変性した重合体とシリカとを含むゴム組成物（例えば特開昭64-22940号等）も知られている。これは、アルキルリチウムで重合を開始して得られるジエン系ポリマーにおいて、主として重合の停止側末端部に窒素原子を含むモノマーを共重合若しくはアミノベンゾフェノン化合物等で末端変性した重合体を用いているが、上記と同様に窒素原子を含む化合物による片末端変性であり、シリカ等への補強性は不十分である。

【0007】 更に、特定分子構造の溶液重合ブタジエンスチレンゴムとシリカとを含むゴム組成物（空気入りタイヤ）（例えば特開平3-239737号）も提供されている。これは、シリカによる補強性がある程度改良されるが、十分なものではない。

【0008】その上、これらの重合体には、主としてジエン系ポリマーが用いられている。ジエン系ポリマーはシリカ等のホワイトカーボンとの親和性が低く、混練りで均一分散のゴム組成物を得にくいことが知られている。それを補うため、多くの場合、高価なシランカップリング剤を多量に配合している。このシランカップリング剤は大気中で加水分解し易いため、取扱いに十分注意を要し、また、再現性良くゴム組成物を得ることが難しい。

【0009】従って、上述した各種ゴム組成物は本質的に、シランカップリング剤を十分管理して用いたとしても、また、シランカップリング剤を用いない場合も含めて、ジエン系重合体をシリカとの親和性、分散性が十分でなく、シリカの補強効果が得られにくく、十分な破壊特性を示すには至らず、また、耐摩耗性、ウェットグリップ性、低転がり抵抗性等の諸物性を高いレベルでバランスを取ることは難しい。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、各種要求特性等をバランスよく満足し、実用性のある高分子組成物は未だ得られていないのが現状である。

【0011】本発明は、ウェットグリップ性を損なうことなく、破壊特性、耐摩耗性及び低ヒステリシスロス性（低転がり抵抗性、低燃費性）に優れた、新規な重合体並びにこの重合体を用いた重合体組成物の提供を目的としている。

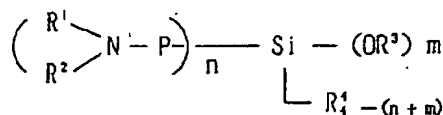
【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の重合体は、請求項1として、共役ジエンポリマー又は共役ジエン/ビニル芳香族炭化水素コポリマーの末端部分に窒素原子を含む官能基が結合し、且つ該ポリマー又は該コポリマーの別の部分に少なくとも1つのアルコキシ基を有するケイ素が結合していることを含む、下記一般式（I）で表される分子構造の少なくとも1つからなることを特徴とする。

【0013】

【化3】

一般式（I）



【0014】（式中、Pはポリマー又はコポリマーを表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は炭素数1～20の脂肪族、脂環族、芳香族の各炭化水素基から選ばれる基を表し、同じであっても異なってもよい。OR<sup>3</sup>基が複数あるとき、R<sup>3</sup>は同じであっても異なってもよい。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は互いに結合して、該窒素原子を含む環

状構造を形成してもよく、また、この環状構造に更にヘテロ原子（酸素原子又は窒素原子）を含む複素環状構造を形成してもよい。nは1～3の整数、mは1～3の整数、且つn+mは2～4の整数を表す。）

【0015】請求項2記載の重合体は、請求項1において、前記共役ジエンポリマーがポリブタジエンポリマーであることを特徴とする。

【0016】請求項3記載の重合体は、請求項1において、前記共役ジエン/ビニル芳香族炭化水素コポリマーがブタジエン/スチレンコポリマーであることを特徴とする請求項1記載の重合体。

【0017】請求項4記載の重合体は、請求項1乃至3において、前記重合体が、前記式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>として各々炭素数1～13の脂肪族、脂環族、芳香族の各炭化水素基から選ばれる基若しくは互いに結合して形成される炭素数2～13の前記窒素原子を含むイミン化合物残基から選ばれる基と、R<sup>3</sup>として炭素数1～10の脂肪族、脂環族、芳香族の各炭化水素基から選ばれる基と、R<sup>4</sup>として炭素数1～10の脂肪族炭化水素基から選ばれる基とを有することを特徴とする。

【0018】請求項5記載の重合体は、請求項4において、前記重合体が、前記式中R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>として互いに結合して形成される炭素数4～12の前記窒素原子を含むイミン化合物残基から選ばれる基であることを特徴とする。

【0019】請求項6記載の重合体は、請求項4において、前記重合体が、式中R<sup>3</sup>として炭素数1～6の脂肪族及び芳香族から選ばれる基を有することを特徴とする。

【0020】請求項7記載の重合体は、請求項4において、前記重合体が、前記式中R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が互いに結合して形成される炭素数4～12の前記窒素原子を含むイミン化合物残基から選ばれる基と、R<sup>3</sup>として炭素数1～6の脂肪族及び芳香族から選ばれる基とを有することを特徴とする。

【0021】請求項8記載の重合体は、請求項1において、前記共役ジエン/ビニル芳香族炭化水素コポリマーがブタジエン/スチレンコポリマーであると共に、前記式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が結合して形成される炭素数4～12の前記窒素原子を含むイミン化合物残基から選ばれる基であり且つR<sup>3</sup>が炭素数1～6の脂肪族及び芳香族から選ばれる基であることを特徴とする。

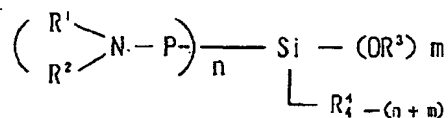
【0022】本発明の重合体組成物は、請求項9として、共役ジエンポリマー又は共役ジエン/ビニル芳香族炭化水素コポリマーの末端部分に窒素原子を含む官能基が結合し、且つ該ポリマー又は該コポリマーの別の部分に少なくとも1つのアルコキシ基を有するケイ素が結合していることを含む、下記一般式（I）で表される分子構造の少なくとも1つからなる重合体を10重量部以上含むゴム原料100重量部と、ホワイトカーボンを含む

充填剤10～100重量部とを含むことを特徴とする。

【0023】

【化4】

一般式(I)



【0024】(式中、Pはポリマー又はコポリマーを表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は炭素数1～20の脂肪族、脂環族、芳香族の各炭化水素基から選ばれる基を表し、同じであっても異なってもよい。OR<sup>3</sup>基が複数あるとき、R<sup>3</sup>は同じであっても異なってもよい。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は互いに結合して、該窒素原子を含む環状構造を形成してもよく、また、この環状構造に更にヘテロ原子(酸素原子又は窒素原子)を含む複素環状構造を形成してもよい。nは1～3の整数、mは1～3の整数、且つn+mは2～4の整数を表す。)

【0025】請求項10記載の重合体組成物は、請求項9において、前記共役ジエンポリマーがポリブタジエンポリマーであることを特徴とする。

【0026】請求項11記載の重合体組成物は、請求項9において、前記共役ジエン/ビニル芳香族炭化水素コポリマーがブタジエン/スチレンコポリマーであることを特徴とする。

【0027】請求項12記載の重合体組成物は、請求項9乃至11において、前記重合体が、前記式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>として炭素数1～13の脂肪族、脂環族、芳香族の各炭化水素基から選ばれる基若しくは互いに結合して形成される炭素数2～13の前記窒素原子を含むイミン化合物残基から選ばれる基と、R<sup>3</sup>として炭素数1～10の脂肪族、脂環族、芳香族の各炭化水素基から選ばれる基と、R<sup>4</sup>として炭素数1～10の脂肪族炭化水素基から選ばれる基とを有することを特徴とする。

【0028】請求項13記載の重合体組成物は、請求項12において、前記重合体が、式中R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>として互いに結合して形成される炭素数4～12の前記窒素原子を含むイミン化合物残基から選ばれる基を有することを特徴とする。

【0029】請求項14記載の重合体組成物は、請求項12において、前記重合体が、式中R<sup>3</sup>として炭素数1～6の脂肪族及び芳香族から選ばれる基を有することを特徴とする。

【0030】請求項15記載の重合体組成物は、請求項12において、前記重合体が、前記式中R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が互いに結合して形成される炭素数4～12の前記窒素原子を含むイミン化合物残基から選ばれる基と、R<sup>3</sup>として炭素数1～6の脂肪族及び芳香族から選ばれる基とを有することを特徴とする。

【0031】請求項16記載の重合体組成物は、請求項9において、前記共役ジエン/ビニル芳香族炭化水素コポリマーがブタジエン/スチレンコポリマーであると共に、前記式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が結合して形成される炭素数4～12の前記窒素原子を含むイミン化合物残基から選ばれる基であり且つR<sup>3</sup>が炭素数1～6の脂肪族及び芳香族から選ばれる基であることを特徴とする。

【0032】請求項17記載の重合体組成物は、請求項9において、前記充填剤が、前記ゴム原料100重量部に対して20～60重量部であることを特徴とする。

【0033】請求項18記載の重合体組成物は、請求項9において、前記充填剤が、ホワイトカーボンのみであることを特徴とする。

【0034】請求項19記載の重合体組成物は、請求項9において、前記充填剤が、ホワイトカーボン及びカーボンブラックであることを特徴とする。

【0035】請求項20記載の重合体組成物は、請求項19において、前記充填剤が、各々ゴム原料100重量部に対して、前記ホワイトカーボン9.9～99.9重量部と前記カーボンブラック0.1～90重量部とを共に含有して、10～100重量部であることを特徴とする。

【0036】請求項21記載の重合体組成物は、請求項9又は19において、前記ホワイトカーボンが、湿式シリカであることを特徴とする。

【0037】請求項22記載の重合体組成物は、請求項9において、前記重合体組成物がシランカップリング剤を更に含むことを特徴とする。

【0038】本発明者は、重合体の構成成分、充填剤、それらの物性等に着目し、鋭意検討を重ねた結果、例えば3級アミン/ブタジエンスチレンランダムコポリマー/アルコキシシランの分子構造を有する重合体並びにこの重合体とホワイトカーボンを含む重合体組成物によって、本発明の目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0039】この効果が発現するのは、充填剤に含まれるホワイトカーボン例えばシリカの表面と重合体中のアルコキシシラン官能基が反応し得ること、更に重合体末端に3級アミンが結合していること、によると考えられる。

【0040】以下に本発明を詳細に説明する。本発明の一般式(I)で表されるPは共役ジエンポリマー又は共役ジエン/ビニル芳香族炭化水素コポリマーを表す。共役ジエンポリマーは共役ジエンモノマーの重合で得られる共役ジエン単位から構成されるポリマーである。この共役ジエンモノマーは1分子当たり炭素原子4～12個、好ましくは、4～8個を含有する共役ジエン炭化水素である。例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、オクタジエン等が挙げられる。これらは単独

でも2種以上混合して用いても良く、特に1, 3-ブタジエンが好ましい。

【0041】共役ジエン/ビニル芳香族炭化水素コポリマーは、共役ジエンモノマーとビニル芳香族炭化水素モノマーの共重合で得られる各々共役ジエン単位とビニル芳香族炭化水素単位から構成されるコポリマーである。このビニル芳香族炭化水素モノマーとしては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $o$ -メチルスチレン、 $p$ -ブチルスチレン、ビニルナフタリン及びこれらの同様物が包含され、特にスチレンが好ましい。

【0042】共役ジエンポリマーとしては耐摩耗性等に優れているポリブタジエンが好ましく、共役ジエン/ビニル芳香族炭化水素コポリマーとしては耐摩耗性及び耐老化性等に優れているブタジエン/スチレンコポリマーが好ましい。共役ジエンポリマー例えばポリブタジエン並びにコポリマー中のブタジエン部のマイクロ構造（シス-1, 4、トランス-1, 4、ビニル）は特に制限されないが、通常、有機リチウム触媒系で得られる範囲のマイクロ構造を取ることができる。共役ジエン/ビニル芳香族炭化水素コポリマー例えばブタジエン/スチレンコポリマーの組成は特に制限されないが、通常、30/70～95/5の重量比が用いられ、またコポリマーの組成分布はランダム構造、ブロック構造又はその中間構造を取ることができるが、通常、ランダム構造又は中間構造が好ましい。

【0043】一般式(I)に示されるように、前記ポリマー又はコポリマーの末端部分に窒素原子を含む官能基が結合している。

【0044】窒素原子を含む官能基は $R^1$   $R^2$  N-で表され、 $R^1$  及び $R^2$  は炭素数1～20の脂肪族、脂環族、芳香族の各炭化水素基から選ばれる基、好ましくは、破壊特性及び低ヒステリシスロス性等の観点より炭素数1～13の脂肪族、脂環族、芳香族の各炭化水素基から選ばれる基、即ち、2級アミン化合物の残基を表す。また $R^1$  及び $R^2$  は互いに結合し、該窒素原子を含む環状構造を形成しても良く、またこの環状構造に更にヘテロ原子（酸素原子又は窒素原子）を含む複素環状構造を形成しても良く、即ちイミン化合物の残基を形成してもよいことを表している。この場合には、 $R^1$  及び $R^2$  は互いに結合して形成される炭素数2～20の該窒素原子を含む飽和若しくは不飽和の環状炭化水素基即ちイミン化合物残基から選択される基、好ましくは、破壊特性及び低ヒステリシスロス性等の観点より、炭素数2～13のイミン化合物残基から選択される基を表す。破壊特性等の物性及び低ヒステリシスロス性を更に改良するために $R^1$  及び $R^2$  は結合して形成される環状構造即ち、イミン化合物の残基が好ましい。

【0045】前記2級アミン化合物としては、例えばジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジ

n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジアリルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ブチルイソプロピルアミン、ジベンジルアミン、メチルベンジルアミン、メチルヘキシルアミン、エチルヘキシルアミン等を挙げることができる。中でも、 $R^1$ 、 $R^2$  が各々炭素数1～10の脂肪族炭化水素基から選ばれる基を有するアミンであることが、破壊特性及び低ヒステリシスロス性を更に改良し得るため好ましい。

【0046】前記イミン化合物としては、例えばアジリジン、アゼチジン、ピロリジン、ピペリジン、2-メチルピペリジン、3-メチルピペリジン、4-メチルピペリジン、3, 5-ジメチルピペリジン、2-エチルピペリジン、ヘキサメチレンイミン、ヘプタメチレンイミン、ドデカメチレンイミン、コニイン、モルホリン、N-メチルピペラジン、N-エチルピペラジン、N-メチルイミダゾリジン、N-エチルイミダゾリジン、オキサジン、ピロリン、ピロール、アゼピン等を例示することができる。中でも、好ましくは炭素数4～12のイミン化合物の残基から選ばれる基が、破壊特性及び低ヒステリシスロス性を更に改良し得るため好ましい。

【0047】一般式(I)中で表される $R^3$  及び $R^4$  は、各々、炭素数1～20の脂肪族、脂環族、芳香族の各炭化水素基から選ばれる基を表し、好ましくは炭素数1～10の脂肪族、脂環族、芳香族の各炭化水素基から選ばれる基を表す。脂肪族炭化水素基としては例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル等の各基を挙げることができ、好ましいのはメチル基、エチル基、n-プロピル基である。脂環族炭化水素基としては、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル等の基を挙げることができ、好ましくはシクロヘキシル基である。芳香族炭化水素基としては、例えばフェニル、ナフチル、ピフェニル、アントリル、フェナントリルの各基を挙げることができ、中でもフェニル基が好ましい。 $R^3$  は、更に最も好ましくは、破壊特性及び低ヒステリシスロス性を更に改良し得る観点より、炭素数1～6の脂肪族及び芳香族から選ばれる基を表す。また $R^4$  は、重合体中のケイ素に結合されるOR<sup>3</sup> 及び窒素を含む重合体の数（一般式(I)において、 $n+m=4$ の場合）によっては、重合体中に存在しない。

【0048】一般式(I)中で表されるnは1～3の整数、mは1～3の整数を表すが、但し、nとmとの和即ち $n+m$ は2～4の整数である。nが1のときmは1～3、nが2のときmは1～2、nが3のときmは1となり、従って、それぞれのケースで $R^4$  の数が決まってくる。本発明の重合体は製造方法を後述するが、製造条件によって、n、mは上の条件を満足する範囲で変り得、特に制限されない。n、mが固定されて1つの重合体である場合もあるし、n、mが異なる複数の重合体の混合

物である場合もある。通常は後者の混合物である場合が多い。

【0049】一般式(I)で表される重合体は前記した分子構造要素を組み合わせたものであり、更に各種物性を向上させるために、また、重合体組成物とした場合に後述するシリカとの相互作用を著しく向上させるために、 $R^1$ 及び $R^2$ として各々炭素数1~13の脂肪族、脂環族、芳香族の各炭化水素基から選ばれる基若しくは互いに結合して形成される炭素数2~13の窒素原子を含むイミン化合物残基から選ばれる基と、 $R^3$ として炭素数1~10の脂肪族、脂環族、芳香族の各炭化水素基から選ばれる基と、 $R^4$ として炭素数1~10の脂肪族及び芳香族の各炭化水素基から選ばれる基とを有する重合体が好ましい。

【0050】上記重合体の好ましい例として、窒素含有官能基としてジエチルアミン残基と $R^3$ としてエチル基と任意的な $R^4$ としてメチル基とを有する重合体、窒素含有官能基としてジエチルアミン残基と $R^3$ としてエチル基と $R^4$ としてフェニル基とを有する重合体、窒素含有官能基としてジエチルアミン残基と $R^3$ としてフェニル基と任意的な $R^4$ としてメチル基とを有する重合体、窒素含有官能基としてジエチルアミン残基と $R^3$ としてフェニル基と $R^4$ としてフェニル基とを有する重合体、窒素含有官能基としてジオクチルアミン残基と $R^3$ としてエチル基と任意的な $R^4$ としてメチル基とを有する重合体、窒素含有官能基としてジオクチルアミン残基と $R^3$ としてエチル基と $R^4$ としてフェニル基とを有する重合体、窒素含有官能基としてジオクチルアミン残基と $R^3$ としてフェニル基と任意的な $R^4$ としてメチル基とを有する重合体、窒素含有官能基としてジオクチルアミン残基と $R^3$ としてフェニル基と $R^4$ としてフェニル基とを有する重合体、窒素含有官能基としてヘキサメチレンイミン残基と $R^3$ としてエチル基と任意的な $R^4$ としてメチル基とを有する重合体、窒素含有官能基としてヘキサメチレンイミン残基と $R^3$ としてエチル基と $R^4$ としてフェニル基とを有する重合体、窒素含有官能基としてヘキサメチレンイミン残基と $R^3$ として $n$ -プロピル基と任意的な $R^4$ としてメチル基とを有する重合体、窒素含有官能基としてヘキサメチレンイミン残基と $R^3$ として $n$ -プロピル基と $R^4$ としてフェニル基とを有する重合体、窒素含有官能基としてヘキサメチレンイミン残基と $R^3$ としてフェニル基と任意的な $R^4$ としてメチル基とを有する重合体、窒素含有官能基としてヘキサメチレンイミン残基と $R^3$ としてフェニル基と $R^4$ としてフェニル基とを有する重合体、窒素含有官能基としてドデカメチレンイミン残基と $R^3$ としてエチル基と任意的な $R^4$ としてメチル基とを有する重合体、窒素含有官能基としてドデカメチレンイミン残基と $R^3$ としてエチル基と $R^4$ としてフェニル基とを有する重合体、窒素含有官能基としてドデカメチレンイミン残基と $R^3$ としてフェニ

ル基と任意的な $R^4$ としてメチル基とを有する重合体、窒素含有官能基としてドデカメチレンイミン残基と $R^3$ としてフェニル基と $R^4$ としてフェニル基とを有する重合体、窒素含有官能基としてピペリジン残基と $R^3$ としてエチル基と任意的な $R^4$ としてメチル基とを有する重合体、窒素含有官能基としてピペリジン残基と $R^3$ としてエチル基と $R^4$ としてフェニル基とを有する重合体、窒素含有官能基としてピペリジン残基と $R^3$ としてフェニル基と任意的な $R^4$ としてメチル基とを有する重合体、窒素含有官能基としてピペリジン残基と $R^3$ としてフェニル基と $R^4$ としてフェニル基とを有する重合体等が挙げられる。ここで、任意的な $R^4$ とは、 $R^4$ がある場合とない場合とがあって、ある場合の $R^4$ を意味する。 $R^4$ がない場合は、前述のように式中の $n+m=4$ の場合に相当する。

【0051】次に挙げる重合体の製造方法例で重合体の分子構造を示す。

【0052】本発明の重合体は、ジエチルアミンのような2級アミン化合物若しくはヘキサメチレンイミンのようなイミン化合物と有機リチウム化合物とから得られるリチウムアミド開始剤にモノマーを添加してモノマーの重合を開始させてから、リチウム活性末端を有する該ポリマー溶液にアルコキシシラン化合物を添加して得ることができる。

【0053】また、本発明の重合体は、上記の方法以外に、少なくともモノマーの存在下で2級アミン化合物若しくはイミン化合物を添加し、更に有機リチウム化合物を添加して、リチウムアミド触媒を開始剤とするモノマーの重合を進行させ、その後、リチウム活性末端を有するこのポリマー溶液にアルコキシシラン化合物を添加して得ることができる。

【0054】本発明の重合体の製造方法は、特に制限されないが、重合体を製造するに当たって使用される開始剤成分の取扱安定性、開始効率、再現性、カップリング性等の観点から、後者の方法をより好ましく用いることができる。

【0055】ここで、本発明の重合体の後者の方法によって製造された場合を、モノマーとしてブタジエン(B)とスチレン(S)を(コポリマーをBSPとする)、2級アミン化合物としてジエチルアミン(DEA)を、アルコキシシラン化合物としてメチルトリエトキシシラン(MTEOS)を各々用いて、以下、製造例Aとして示す。得られた重合体はA-1及び/又はA-2となる。DEAの代りにイミン化合物のヘキサメチレンイミン(HMI)を、MTEOSの代りにテトラフェノキシシラン(TPOS)を用いた以外はAと同様な製造例をBに示す。得られた重合体はB-1、B-2及び/又はB-3となる。

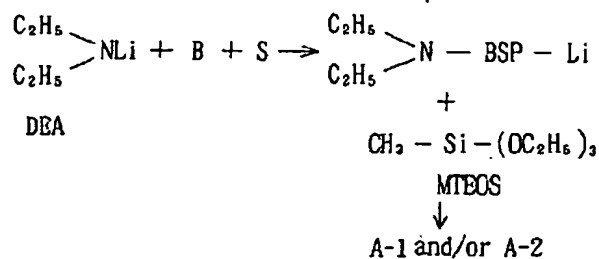
【0056】

【化5】

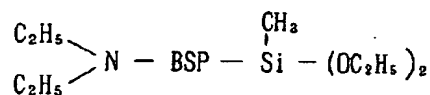
13

14

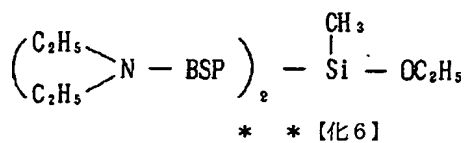
A



A-1

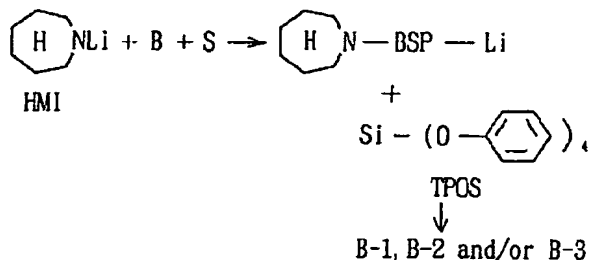


A-2

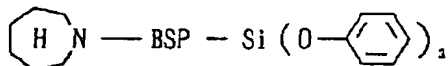


【0057】

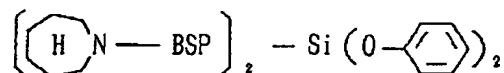
B



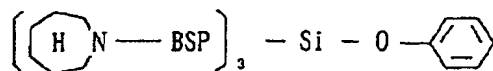
B-1



B-2



B-3



【0058】本発明の重合体の製造法で用いられるアルコキシシラン化合物は、本発明の重合体の一般式(1)で表される分子構造中の-Si(R<sup>4</sup><sub>4-(a+b)</sub>)-(OR<sup>3</sup>)<sub>a</sub>部分を形成するための化合物であり、アルコキシシラン化合物としてはテトラアルコキシシラン化合物、アルキルアルコキシシラン化合物、アリールアルコキシシラン化合物、アルケニルアルコキシシラン化合物、ハ

ロゲノアルコキシシラン化合物等が使用でき、これらは特に制限されない。また、本文におけるアルコキシ基とは、ヒドロキシル基の水素原子を置換した炭化水素基が、脂肪族である場合のアルコキシ基、芳香族である場合のアリールオキシ基、アラルキル基である場合のアラルキルオキシ基等の全ての基を指すものとする。

【0059】前記テトラアルコキシシラン化合物として



は例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラ-(2-エチルヘキサノキシ)シラン、テトラフェノキシシラン、テトラトリイロキシシラン等が挙げられる。

【0060】前記アルキルアルコキシシラン化合物として例えばメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-*n*-プロポキシシラン、メチルトリ-*n*-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-*n*-プロポキシシラン、エチルトリ-*n*-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ-*n*-プロポキシシラン、ジメチルジ-*n*-ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0061】前記アリールアルコキシシラン化合物としては例えばフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ-*n*-プロポキシシラン、フェニルトリ-*n*-ブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシラン等が挙げられる。

【0062】前記アルケニルアルコキシシラン化合物としては、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ-*n*-プロポキシシラン、ビニルトリ-*n*-ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、アリルトリメトキシシラン、オクテニルトリメトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、スチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0063】前記ハロゲンアルコキシシラン化合物としては、例えばトリメトキシクロロシラン、トリエトキシクロロシラン、トリ-*n*-プロポキシクロロシラン、トリ-*n*-ブトキシクロロシラン、トリフェノキシクロロシラン、ジメトキシジクロロシラン、ジエトキシジクロロシラン、ジ-*n*-プロポキシジクロロシラン、ジフェノキシジクロロシラン、メトキシトリクロロシラン、エトキシトリクロロシラン、*n*-プロポキシトリクロロシラン、フェノキシトリクロロシラン、トリメトキシプロモシラン、トリエトキシプロモシラン、トリ-*n*-プロポキシプロモシラン、トリフェノキシプロモシラン、ジメトキシジプロモシラン、ジエトキシジプロモシラン、ジ-*n*-プロポキシジプロモシラン、ジフェノキシジプロモシラン、メトキシトリプロモシラン、エトキシトリプロモシラン、*n*-プロポキシトリプロモシラン、フェノキシトリプロモシラン、トリメトキシヨードシラン、トリエトキシヨードシラン、トリ-*n*-プロポキシヨードシラン、トリフェノキシヨードシラン、ジメトキシジヨードシラン、ジ-*n*-プロポキシジヨードシラン、ジフェノキシジヨードシラン、メトキシトリヨードシラン、エトキシトリヨードシラン、*n*-プロポキシトリヨ

ードシラン、フェノキシトリヨードシラン等が挙げられる。

【0064】この製造方法において、重合溶媒として用いられるものには、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ブタン等の脂肪族炭化水素溶媒、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素溶媒及びこれらの混合物が使用でき、特に制限されない。

【0065】この製造法において用いられる重合開始剤のリチウム化合物には、*n*-ブチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、1, 4-ジリチオブタン、ブチルリチウムとジビニルベンゼンとの反応物等のアルキルリチウム、アルキレンジリチウム、フェニルリチウム、スチルベンジリチウム等、又はトリブチルスズリチウム等の有機金属リチウム、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムジエチルアミド、リチウムピロリジド等のリチウムアミド等を挙げることができる。これらのリチウム開始剤は単独で用いても、2種以上を混合して用いても良い。例えば重合系中でアルキルリチウムを2級アミン化合物若しくはイミン化合物と併用して開始剤とする場合に、アルキルリチウムとして*n*-ブチルリチウム若しくは*sec*-ブチルリチウム等が、炭化水素溶媒に対する溶解性及び開始速度等の観点より好適であり、一方、最初からリチウムアミド系の開始剤を用いた場合には、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムジヘキシルアミド等が、炭化水素溶媒に対する溶解性及びホワイトカーボン例えばシリカ等に対する補強性の観点より好適である。これらのリチウム化合物の使用量は、モノマー100g当たり0.2~30mmolの範囲で用いることができる。0.2mmol未満及び30mmolを越えると、得られる重合体の加工性の観点より好ましくない。

【0066】重合に用いられる共役ジエンモノマー又はビニル芳香族炭化水素モノマーは前記した通りである。

【0067】この重合において、所望の分子構造の重合体を得たい場合は、ランダムマイザーが好ましく用いられる。ここで言うランダムマイザーとは、共役ジエン重合体のミクロ構造のコントロール、例えばブタジエン重合体又はブタジエン-スチレン共重合体のブタジエン部の1, 2結合、イソプレン重合体の3, 4結合の増量等及び共役ジエン-ビニル芳香族炭化水素共重合体のモノマー単位の組成分布のコントロール例えば、ブタジエン-スチレン共重合体のブタジエン単位、スチレン単位のランダム化等、の作用を有する化合物である。本発明に係るランダムマイザーは特に制限されないが、一般に用いられているもの全てを含む。用いられるランダムマイザーの例としては、次のようなものが挙げられる。

(1) エーテル類

(2) オルトジメトキシベンゼン類

(3) アルカリ金属とケトン又は亜リン酸トリエステルとのコンプレックス

(4) 下記一般式で表される化合物

$R(OM^1)_n$ 、 $(RO)_2M^2$ 、 $R(COOM^1)_n$ 、 $ROCOOM^1$ 、 $RSO_3M^1$ 、 $ROSO_3M^1$

(但し、Rは脂肪族、脂環族及び芳香族の各炭化水素基から選ばれるものであり、 $M^1$ はアルカリ金属であり、特に、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム又はセシウムを表し、 $M^2$ はアルカリ土類金属であり、具体的にはカルシウム又はバリウムを表し、かつnは1～3の整数である。)

(5) 第三級アミン

以下ランダムマイザーについて、具体的に説明するが、これらのランダムマイザーは、単独又はこれらの併用でもよい。

【0068】(1) エーテル類の例としては、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メトキシメチルテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。

【0069】(2) オルトジメトキシベンゼン類の例としては、ベラトロール、イソホモベラトロール等である。

【0070】(3) アルカリ金属とケトン又は亜リン酸トリエステルとのコンプレックスには、アセトン、メチルエチルケトン、ジイソプロピルケトン、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ジベンジルケトン、フルオレノン、キサントン、ミヒラーケトン、アセチルアセトンのようなケトン類及び、トリエチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリベンジルホスファイト、トリノニルホスファイトのような亜リン酸トリエステルと、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム又はセシウムとのコンプレックス等が挙げられる。

【0071】(4) 一般式で示したランダムマイザーについて説明する。一般式 $R(OM^1)_n$ 又は $(RO)_2M^2$ で示されるアルコール、フェノールのアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩の具体的な例には、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、tert-ブチルアルコール、tert-アミルアルコール、シクロヘキシルアルコール、アリルアルコール、2-ブチルアルコール、ベンジルアルコール、フェノール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、1-ナフチルアルコール、p-ノニルフェノール、ピロガロール等のリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、カルシウム及びバリウムの各塩が含まれる。

【0072】一般式 $R(COOM^1)_n$ 又は $ROCOOM^1$ により示されるアルカリ金属のカルボン酸及び酸性炭酸エステル塩の具体例には、イソ吉草酸、ラウリル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ロジン酸、安息香酸、ピメリン酸、酸性炭酸n-ドデシル、酸性炭

酸フェニル等のリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウム塩等を挙げることができる。

【0073】一般式 $RSO_3M^1$ 又は $ROSO_3M^1$ により表されるアルカリ金属のスルホン酸及び硫酸エステル塩の具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジイソプロピルナフタリンスルホン酸、N-メチル-N-メタンスルホン酸塩ラウリルアミド、ラウリルアルコールの硫酸エステル塩、カプロイルエチレングリコール硫酸エステル等のリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウム塩が含まれる。

【0074】(5) 第三級アミンの例としては、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン等が挙げられる。

【0075】この中で、好ましいランダムマイザーとしては、本発明の重合体の分子構造を特に制御しやすい前記(1) エーテル類及び前記(4)  $R(OM^1)_n$ が挙げられる。

【0076】ランダムマイザーの使用量は有機リチウム化合物1モル当量当たり、0.01～1000モル当量の範囲で用いられる。

【0077】重合温度は、通常、-20～150℃で、好ましくは0～100℃である。なお、溶媒中のモノマー濃度は、通常、5～50重量%、好ましくは10～35重量%である。共役ジエンとビニル芳香族炭化水素の共重合の場合、仕込みモノマー混合物中のビニル芳香族炭化水素の含量は5～70重量%、好ましくは10～50重量%である。

【0078】重合反応は、モノマーを液相で触媒に接触させて実施されるが、その圧力は通常、本質的に液相を保持するために十分な圧力で操作することが好ましい。また、反応系に装入される上記の全物質には、触媒作用を妨害する物質を排除することが好ましい。重合後にアルコキシシラン化合物を加えて行う反応は、ポリマー又はコポリマーの活性末端リチウムを失活させない雰囲気下で実施される。

【0079】反応終了後、重合体溶液中にスチームを吹き込んで溶媒を除去するか、又はメタノール等の貧溶媒を加えて重合体を凝固させた後、熱ロール又は減圧下で乾燥して重合体を得ることができる。また、重合体溶液を直接熱ロール又は減圧下で溶媒を除去して重合体を得ることもできる。

【0080】本発明の重合体のゴム原料としては、実用上、前記の重合体と、天然ゴム又は他の合成ゴムとをブレンドして使用される。ブレンドする場合、前記重合体をゴム原料100重量部中に10重量部以上含有させることが必要で、本発明の重合体の効果を十分に発揮させるために、好ましくは40重量部以上である。例えば天然ゴムとのブレンドにおいて、本発明における重合体が10重量%未満では、重合体組成物として要求される特性のバランスが損われ、好ましくない。

【0081】ブレンドして用いられる前記合成ゴムとしては、シス-1, 4-ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン共重合体、低シス-1, 4-ポリブタジエン、高シス-1, 4-ポリブタジエン、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、クロロプレン、ハロゲン化ブチルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR) 等を挙げることができる。中でも引張強度、耐摩耗性、加工性の観点より、天然ゴム、高シス-1, 4-ポリブタジエン、ハロゲン化ブチルゴムが好ましい。

【0082】本発明の重合体組成物には、充填剤が含まれ、この充填剤においてホワイトカーボンは必須成分である。

【0083】用いられるホワイトカーボンには、例えば湿式シリカ (含水ケイ酸)、乾式シリカ (無水ケイ酸)、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、クレー、タルク、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、アルミナ水和物、珪藻土、硫酸バリウム、マイカ、硫酸アルミナ、酸化チタン等が含まれ、中でも破壊特性の改良効果並びにウィットグリップ性及び低転がり抵抗性の両立効果が最も顕著である湿式シリカが好ましい。

【0084】充填剤の配合量は前記ゴム原料100重量部に対して、10~100重量部であり、充填剤に含有されるホワイトカーボンによる補強性とそれによる諸物性の改良効率の観点より、好ましくは20~60重量部である。10重量部未満では破壊特性等が十分でなく、また、100重量部を越えると加工性が劣る。

【0085】本発明の充填剤は、ホワイトカーボンのみとすることができる。この場合に、ホワイトカーボンは、ゴム原料100重量部に対して10~100重量部で用いられ、補強性とそれによる諸物性の改良効率の観点より好ましくは20~60重量部である。10重量部未満では破壊特性等が十分でなく、また、100重量部を越えると加工性が劣る。

【0086】また、本発明の重合体組成物に用いられる充填剤は、ホワイトカーボン及びカーボンブラックとすることができ、これによって、諸物性の改良効果は大きくなる。使用可能なカーボンブラックとしては、FEF、SRF、HAF、ISAF、SAF等のカーボンブラックであり、好ましくはヨウ素吸着量 (IA) が60 mg/g以上、かつ、ジブチルフタレート吸油量 (DBP) が80 ml/100 g以上のカーボンブラックが用いられる。特に、耐摩耗性に優れるHAF、ISAF、SAFが好ましい。カーボンブラックの配合量は、ホワイトカーボンの作用効果を損なわない範囲の量であれば特に制限されないが、補強性及び加工性の観点より、原料ゴム100重量部に対して、前記充填剤の範囲内において、0.1~90重量部のカーボンブラックと9.9~99.9重量部のホワイトカーボンとを配合することが好ましい。

【0087】本発明の重合体組成物において、ホワイト

カーボンの補強性を更に向上させるために、配合時にシランカップリング剤を用いることができ、そのシランカップリング剤を例示すると、次のとおりである。

【0088】ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、ビス (2-トリエトキシシリルエチル) テトラスルフィド、ビス (3-トリメトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、ビス (2-トリメトキシシリルエチル) テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、3-ニトロプロピルトリメトキシシラン、3-ニトロプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、2-クロロエチルトリメトキシシラン、2-クロロエチルトリエトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリエトキシシリルエチル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド等が挙げられ、ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド等が補強性改善効果の観点より好ましい。また、その他の例として、ビス (3-ジエトキシメチルシリルプロピル) テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、3-ニトロプロピルジメトキシメチルシラン、3-クロロプロピルジメトキシメチルシラン、ジメトキシメチルシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、ジメトキシメチルシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィドが挙げられる。

【0089】重合体組成物に配合するシランカップリング剤の添加量は、同等の物性を維持しながら、通常の添加量よりも低減することができ、ホワイトカーボンの配合量によって変わるが、補強性の観点より、ゴム原料100重量部に対して0.1~10重量部、より好ましくは0.1~5重量部である。

【0090】加硫剤としては、硫黄等が挙げられ、これらの使用量は、ゴム原料100重量部に対して0.1~5重量部、好ましくは1~2重量部である。0.1重量部未満では加硫ゴムの破壊強度、耐摩耗性、低ヒステリシスロス性が低下し、5重量部を越えるとゴム弾性が失われる。

【0091】本発明の重合体組成物で使用できるプロセ

ス油としては、例えばパラフィン系、ナフテン系、アロマチック系等を挙げることができる。引張強度、耐摩耗性を重視する用途にはアロマチック系が、ヒステリシスロス、低温特性を重視する用途にはナフテン系又はパラフィン系が用いられ、その使用量は、ゴム原料100重量部に対して0~100重量部であり、100重量部を越えると加硫ゴムの引張強度、低ヒステリシスロス性が著しく悪化する。

【0092】本発明で使用できる加硫促進剤は、特に限定されるものではないが、好ましくはM(2-メルカプトベンゾチアゾール)、DM(ジベンゾチアジルスルファイド)、CZ(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェナミド)等のチアゾール系の、DPG(ジフェニルグアニジン)等のグアニジン系の加硫促進剤等を挙げることができ、その使用量は、ゴム原料100重量部に対して0.1~5重量部、好ましくは0.2~3重量部である。

【0093】本発明では、これら以外にもゴム工業で通常使用されている老化防止剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤等の添加剤を配合することもできる。

【0094】本発明の重合体組成物は、ロール、インターナルミキサー等の混練り機を用いて混練りすることによって得られ、成形加工後、加硫を行い、タイヤトレッド、アンダートレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部分等のタイヤ用途を始め、防振ゴム、ベルト、ホースその他工業品等の用途にも用いることができるが、特にタイヤトレッド用ゴムとして好適に使用される。

【0095】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明の主旨を越えない限り、本実施例に限定されるものではない。

【0096】なお、実施例において、部及び%は特に断らない限り、重量部及び重量%を意味する。

【0097】各種の測定は下記の方法によった。コポリマーの数平均分子量(Mn)及び重量平均分子量(Mw)の測定はゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC;東ソー製HLC-8020、カラム;東ソー製GMH-XL(2本直列))により行い、示差屈折率(RI)を用いて、単分散ポリスチレンを標準としてポリスチレン換算で行った。

【0098】ポリマーのブタジエン部分のマイクロ構造は、赤外法(モレロ法)によって求めた。またブタジエン-スチレンコポリマーの結合スチレン含有量は<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの積分比より算出した。

【0099】ヒステリシスロス性の指標としてtanδ(50℃)を用いた。tanδ(50℃)が小さい程、低ヒステリシスロス性であると評価する。tanδ(50℃)の測定は、粘弾性測定装置(レオメトリックス社製)を使用し、温度50℃、歪み8%、周波数15Hzで

行った。ウェットグリップ性の指標であるtanδ(0℃)の測定は同装置を用いて、温度0℃、歪み1%、周波数15Hzで行った。

【0100】破壊特性及び300%モジュラス(M<sub>300</sub>)は、JIS K6301に従って測定した。耐摩耗性はランボーン型摩耗試験機を用い、室温におけるスリップ率60%の摩耗量を測定した。耐摩耗指数は、同種のHAFカーボン50部配合物の耐摩耗性を100として、他を指数表示した。

【0101】〔実施例1〕乾燥し、窒素置換された800mlの耐圧ガラス容器に、表1の処方に従って、シクロヘキサン315g、1,3-ブタジエンモノマー36g、スチレンモノマー24g、カリウム-t-アミレート0.025mmol、ジ-n-ヘキシルアミン(DHA)0.5mmolを注入し、これにn-ブチルリチウム(BuLi)0.5mmolを加えた後、50℃で2時間重合を行った。重合系は重合開始から終了まで、全く沈殿は見られず均一で透明であった。重合転化率は、ほぼ100%であった(この方法は、特願平5-260229号に記載されている)。コポリマーの一部をサンプリングし、イソプロピルアルコールを加え、固形物を乾燥し、ゴム状コポリマーを得た。このコポリマーについてマイクロ構造、及び分子量を測定した。実施例1を含めて、以下実施例2~4及び比較例1~6で得られるコポリマーはいずれも結合スチレン含量は39~41%、ブタジエン部のビニル含量は14~16%であった。また、末端変性前の重量平均分子量は20×10<sup>4</sup>~22×10<sup>4</sup>、分子量分布は1.05~1.12であった。

【0102】一方、先の重合溶液に、アルコキシシラン化合物として、メチルトリエトキシシラン(MTEOS)を加え、60℃で30分間変性を行った。これにイソプロピルアルコールを加え、固形物を乾燥し、ゴム状重合体G-1を得た。この重合体は前記の製造例Aで得られた重合体A-1及びA-2の混合物であることが確認された。実施例1を含めて、以下実施例2~4、比較例2~4におけるように、コポリマーにアルコキシシラン化合物を加えて変性した後の重合体の重量平均分子量は31×10<sup>4</sup>~43×10<sup>4</sup>であった。一方、比較例1、5、6、の重合体の重量平均分子量は20×10<sup>4</sup>~22×10<sup>4</sup>であった。

【0103】この重合体G-1を表2に示す配合処方に従って、混練し、145℃で33分間加硫を行い、得られた加硫物の物性を評価した。結果を表3に示した。

【0104】〔実施例2〕実施例2は、DHAの代りに、イミン化合物のヘキサメチレンイミン(HMI)を用いた以外、実施例1と同様に行った。ここで、ゴム状重合体G-2を得た。この重合体は前記製造例Aで得られた重合体A-1及びA-2の分子構造の2級アミノ基が各々ヘキサメチレンイミノ基である分子構造の重合体の混合物であることが確認された。

【0105】重合体の加硫物物性の結果を表3に示した。

〔実施例3〕実施例3は、DHAの代りにHMIを用い、アルコキシシラン化合物としてMTEOSの代りにテトラフェノキシシラン(TPOS) 0.188mmolを用いた以外、実施例1と同様に行った。ここで、ゴム状重合体G-3を得た。この重合体は前記製造例Bで得られた重合体B-1、B-2及びB-3の混合物であることが確認された。

【0106】重合体の加硫物物性の結果を表3に示した。

〔実施例4〕実施例4は、DHAの代りにHMIを用い、アルコキシシラン化合物としてMTEOSの代りにメチルトリフェノキシシラン(MTPOS)を用いた以外、実施例1と同様に行った。ここでゴム重合体G-4を得た。この重合体は前記製造例Bで得られた重合体B-1、B-2及びB-3の分子構造のフェノキシシラン基が各々メチルフェノキシシラン基である分子構造の重合体の混合物であることが確認された。

【0107】重合体の加硫物物性の結果を表3に示した。

〔比較例1〕比較例1は、2級アミン化合物DHA及びアルコキシシラン化合物MTEOSを用いなかった以外、実施例1と同様に行った。ここで、ゴム状重合体G-5を得た。この重合体は通常のプロパジエンスチレンランダム共重合体である。

【0108】重合体の加硫物物性を表3に示した。

〔比較例2〕比較例2は、2級アミン化合物DHAを用いないで、アルコキシシラン化合物として、MTEOSの代りにTPOS 0.188mmolを用いた以外、実施例1と同様に行った。ここで、ゴム状重合体G-6を得た。この重合体は前記の製造例Bから容易にわかるように、コポリマーにフェノキシシラン基のみが結合し、窒素を含む官能基は結合していない重合体であった。

【0109】重合体の加硫物物性を表3に示した。

〔比較例3〕比較例3は2級アミン化合物DHAを用いない以外、実施例1と同様に行った。ここで、ゴム状重合体G-7を得た。この重合体は前記の製造例Aから容易にわかるように、コポリマーにメチルエトキシシラン基のみが結合し、窒素を含む官能基は結合していない重合体であった。

【0110】重合体の加硫物物性を表3に示した。

〔比較例4〕比較例4は2級アミン化合物DHAを用いないで、アルコキシシラン化合物として、MTEOSの代りにMTPOSを用いた以外、実施例1と同様に行った。ここで、ゴム状重合体G-8を得た。この重合体は前記の製造例Bから容易にわかるように、コポリマーにメチルフェノキシ基のみが結合し、窒素を含む官能基は結合していない重合体であった。

【0111】重合体の加硫物物性を表3に示した。

〔比較例5〕比較例5はアルコキシシラン化合物MTEOSを用いない以外、実施例1と同様に行った。ここで、ゴム状重合体G-9を得た。この重合体は前記の製造例Aから容易にわかるように、コポリマーにジヘキシルアミノ基のみが結合し、アルコキシシラン基は結合していない重合体であった。

【0112】重合体の加硫物物性を表3に示した。

〔比較例6〕比較例6はDHAの代りにイミン化合物のHMIを用い、アルコキシシラン化合物MTEOSを用いない以外、実施例1と同様に行った。ここで、ゴム状重合体G-10を得た。この重合体は前記の製造例Bから容易にわかるように、コポリマーにヘキサメチレンジイミノ基のみが結合し、アルコキシシラン基は結合していない重合体であった。

【0113】重合体の加硫物物性を表3に示した。

【0114】

【表1】

		モノマー		2級アミン 化合物 (mmol)	ランダム マイザー (mmol)	7級シラン 化合物 (mmol)	重合体 No.
		γブチル (g)	γブチル (g)				
実施例	1	3.6	2.4	DHA 0.5	KOR 0.025	MTEOS 0.25	G-1
	2			HMI 0.5		MTEOS 0.25	G-2
	3			HMI 0.5		TPOS 0.188	G-3
	4			HMI 0.5		MTPOS 0.25	G-4
比較例	1			—		—	G-5
	2			—		TPOS 0.188	G-6
	3			—		MTEOS 0.25	G-7
	4			—		MTPOS 0.25	G-8
	5			DHA 0.5		—	G-9
	6	▽	▽	HMI 0.5	▽	—	G-10

DHA: ジヘキシルアミン  
HMI: ジヘキサメチレンイミド  
KOR: カリウムトリオキソシラン  
MTEOS: メチルトリエトキシシラン  
TPOS: テトラフェノキシシラン  
MTPOS: メチルトリフェノキシシラン

【0115】

\* 【0116】

【表2】

【表3】

ゴム原料の重合体	100重量部
本発明の重合体	75重量部
天然ゴム	25重量部
シリカ	50重量部
スピンドル油	5重量部
ステアリン酸	2重量部
アクリル樹脂	1重量部
老化防止剤	1重量部
亜鉛華	3重量部
促進剤DPG	0.6重量部
促進剤DM	1.2重量部
硫黄	1.5重量部

20

- 1) 日本シリカ工業製 ニブシルVN3 (商品名)
- 2) ジシクロヘキシルアミン
- 3) N-(1, 8-ジメチルブチル)-N'-フェニル- $\pi$ -フェニレンジアミン
- 4) ジフェニルゲアニジン
- 5) ジベンゾチアジルスルフィド

30

\*

	重合体 No.	物 性					
		引張強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	M <sub>max</sub> (Kg/cm <sup>2</sup> )	伸び (%)	ランダム 耐摩耗 指数 <sup>1)</sup>	tan $\delta$ 50 °C	tan $\delta$ 0 °C
実施例	1 G-1	251	7.6	550	100	0.109	0.44
	2 G-2	259	8.2	550	105	0.100	0.44
	3 G-3	250	7.2	600	99	0.105	0.44
	4 G-4	261	8.4	550	108	0.097	0.44
比較例	1 G-5	140	3.6	650	59	0.160	0.45
	2 G-6	220	5.5	640	80	0.120	0.44
	3 G-7	243	6.9	580	91	0.109	0.44
	4 G-8	239	6.9	640	85	0.105	0.44
	5 G-9	147	4.0	870	63	0.135	0.45
	6 G-10	152	4.2	680	85	0.130	0.45

1) 耐摩耗指数は同種のHAFカーボン50部配合物の耐摩耗性を100として他を指数表示した。

【0117】 (重合体の分子構造) 次に、本実施例において用いられた重合体の分子構造について検討した。

【0118】 高分子量重合体ではアミンの確認が困難なため、重合処方の中でn-ブチルリチウム量を5.0mm

ol、HMIを50mmol、及びカリウム-*t*-アミレート<sub>2</sub>を2.5mmolとして用いた以外は、実施例3と全く同様にして重合を行い、数平均分子量2000の低分子量重合体を得た。この重合体の窒素含量を測定した結果、0.6%であった。1分子に1つのアミンを有する場合の理論値は0.7%である。このことから、重合体にアミンの存在が確認された。

【0119】また、下記のようにBuLiを増量し、ま\*

	ベースMn ( $\times 10^3$ )	Mw/Mn
g-1	5.11	1.06
g-2	8.11	1.06
g-3	19.9	1.05

【0121】得られた低分子重合体を用いて、パーキンエルマー社製、FT-IR1650型を用いて薄膜法により、IRスペクトルを測定し、Si-O及びSi-C結合を観測した。ここで、Si-O結合は $1260\text{ cm}^{-1}$ 付近に、Si-C結合は $1160\text{ cm}^{-1}$ 付近における吸収として確認されることが知られている（特開昭62-227908号）。図1は、本発明の上記重合体におけるIRスペクトルを示したものであり、(a)は未変性の重合体におけるIRスペクトルであり、(b)は、本発明の上記重合体におけるIRスペクトルである。また、図2は、未変性の重合体及び上記g-1の重合体のIRスペクトルを重ねたものである。

【0122】図1及び2に示すように、本実施例の重合体には、 $1260\text{ cm}^{-1}$ 及び $1190\text{ cm}^{-1}$ に、各々、Si-O結合及びSi-C結合に帰属する吸収が認められた。更に、重合体の分子量の低下に伴い、即ち、重合体末端のSi-O結合及びSi-C結合の濃度の上昇に伴い、この両結合の吸収が大きくなることから、重合体におけるSi-O結合及びSi-C結合の存在が裏付けられる。

【0123】従って、重合体の製造反応及び分子構造解析の両面から、本発明の重合体が重合体末端に窒素を含む官能基とアルコキシシラン基とを有することが確認された。

【0124】また表3から明らかなように、本発明の重合体組成物は、ウェットグリップ性 ( $\tan \delta 0^\circ\text{C}$ ) を

\*たBuLiに対し、実施例2と同じモル比になるようにアルコキシシラン化合物、イミン化合物、ランダムマイザーを増量した以外は、実施例2と全く同様にして低分子量重合体g-1、g-2及びg-3を作製した（表4）。

【0120】

【表4】

カップリング 効率	BuLi添加量 (mmol)
73	18
62	12
53	6

損なうことなく、破壊特性、耐摩耗性及び低ヒステリシスロス性 ( $\tan \delta 50^\circ\text{C}$ ) に優れていることがわかる。

【0125】実施例と比較例を対比すれば、本発明の重合体組成物の上記効果は一層明白となる。即ち、重合体中の窒素を含む官能基（有無）の効果（実施例1～4と比較例2～4）、重合体中のアルコキシシラン基（有無）の効果（実施例1～4と比較例5～6）、重合体中の窒素を含む官能基とアルコキシシラン基の併用（有無）の効果（実施例1～4と比較例1）、本発明の範囲内であれば、重合体中の窒素を含む官能基の種類を問わない効果（実施例1と2、これらと他の比較例）、本発明の範囲内であれば、重合体中のアルコキシシラン基の種類を問わない効果（実施例2と3と4、これらと他の比較例）を見れば一目瞭然である。

【0126】

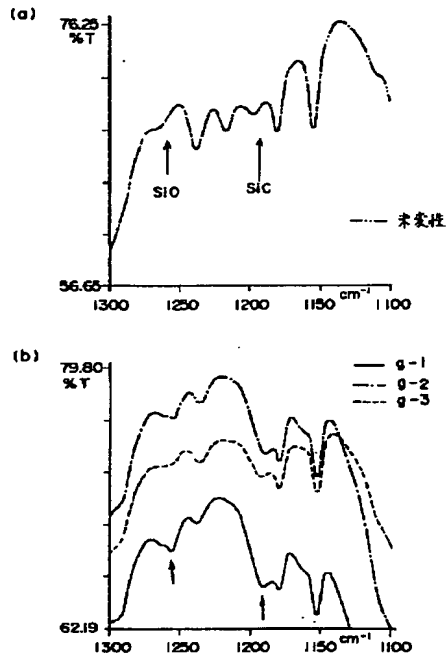
【発明の効果】本発明の重合体並びにその重合体組成物は、上記構成としたので、ウェットグリップ性を損なうことなく、破壊特性、耐摩耗性及び低ヒステリシスロス性（低転がり抵抗性、低燃費性）に優れた効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の重合体におけるSi-O結合及びSi-C結合の存在を示すIRスペクトルである。

【図2】本発明の重合体におけるSi-O結合及びSi-C結合の存在を示すIRスペクトルである。

【図1】



【図2】

